I. Ueber colloidale Verbindungen des Eisens, Mangans und Kupfers.

II. Ueber die chemische Natur des Ferratin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Oswald Fisseler
aus Elberfeld.

ACAD. LAND. BAT. BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juli 1904.

Erlangen, 1904.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

81

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät zu Erlangen.

Referent: Herr Prof. Dr. C. Paal.

Dekan: Herr Prof. Dr. Geiger.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549808_0011

Ueber colloidale Verbindungen des Eisens, Mangans und Kupfers.

Theorethischer Teil.

Schon vor ungefähr 50 Jahren wurde von verschiedenen Forschern die Beobachtung gemacht, dass Niederschläge, die gewöhnlich im Wasser unlöslich waren, unter gewissen Umständen durch dasselbe in Lösung gebracht wurden. Diese Lösungen unterschieden sich von echten Lösungen dadurch, dass die gelösten Substanzen der Dialyse gegen Wasser unterworfen, nicht durch die Membran gingen, ferner erschienen diese Flüssigkeiten im auffallenden Licht trüb, im durchfallenden dagegen klar.

Gleichzeitig fand man, dass aus diesen Lösungen durch Neutralsalze, Säuren und Basen, oft schon durch ganz minimale Mengen derselben der gelöste Stoff als gallertartige oder flockige Masse ausgeschieden wurde.

Der erste Forscher, der sich näher mit der Untersuchung dieser Erscheinungen beschäftigte, war Graham. Er unterschied bei seinen klassischen Untersuchungen über die Diffussion gelöster Stoffe durch Membranen zwischen Körpern, welche die Fähigkeit besitzen, bei der Dialyse durch tierische Membran hindurchzugehen, und solchen, welchen diese Eigenschaft entweder gar nicht oder nur in beschränktem Masse zukommt. Die ersteren bezeichnete er als Krystalloide, letztere als Colloide.

Graham fand ferner, dass jedes Colloid auch eine unlösliche Form besitzt, dieselbe nannte er Hy-

drogel, während er die Lösung als Hydrosol bezeichnete. Auch gelang es ihm, das Wasser in den colloidalen Lösungen durch organische Flüssigkeiten zu ersetzen. So konnte er colloidale Lösungen von Kieselsäure in Alkohol, Aether und Glycerin darstellen. Diese Lösungen wurden als Organosole bezeichnet.

Bis in die neuere Zeit hinein wurden diese Untersuchungen über den colloidalen Zustand gewisser Körper fortgesetzt und heute sind wir bereits soweit darüber aufgeklärt, dass wir wissen, dass man es hier nicht mit wirklichen Lösungen zu tun hat, sondern dass es Suspensionen feinster Teilchen sind, die mit Hilfe optischer Hilfsmittel nicht direkt erkennbar sind. Diese Auffassung wird durch den Tyndall-Versuch bestätigt, welcher zeigt, dass colloidale Lösungen ein auffallendes Lichtbündel diffus zerstreuen, und dass dieses zerstreute Licht polarisiert ist, was bei wirklichen Lösungen nicht der Fall ist. Die Polarisation des diffusen Lichtes ist ein Beweis dafür, dass es reflektiertes Licht ist, dass also die Lösungen kleinste Teilchen enthalten, die im Verhältnis zu den Lichtwellen gross genug sind, um diese zu polarisieren. Ferner hat man erkannt, dass die Arbeit, welche nötig ist, um in einer colloidalen Lösung die beiden Komponenten »Lösungsmittel und Gelöstes« von einander zu trennen, sehr gering ist im Verhältnis zu den Krystalloiden, dass also hier keine innige, homogene Bindung zwischen den beiden Komponenten besteht. Sehr auffällig ist auch die Erscheinung der Ausflockung bei colloidalen Lösungen einerseits und wirklichen Suspensionen andererseits durch den Zusatz von Elektrolyten. Zuletzt sei noch die synthe-

tische Darstellungsmethode von colloidalen Lösungen, durch welche mittels elektrischer Kathodenzerstäubung von Metalldrähten unter Wasser colloidale Sole dargestellt wurden, ein weiterer Beweis dafür, dass wir es hier wirklich mit einer Suspension feinster Teilchen zu tun haben.

Der erste als Hydrosol bekannte Körper war abgesehen von den Proteïnstoffen die Kieselsäure. Dieselbe wurde von H. Kühn[1]) in der Weise dargestellt, dass er eine Wasserglaslösung mit Salzsäure im Ueberschuss versetzte und den Ueberschuss der Säure nicht durch weiteren Zusatz von Wasserglaslösung abstumpfte. Beim Erwärmen der Lösung trat Gallertbildung ein. Die entstandene Gallerte wurde schnell abfiltriert und durch öfteres Auswaschen von den anhaftenden Salzen befreit. Nach zwölfstündigem Kochen mit Wasser hatte sich dieselbe bis auf einen geringen Rückstand gelöst, und zwar zeigte die Lösung die Eigenschaften einer colloidalen Flüssigkeit.

Auch Graham[2]) hat einige Jahre später das Hydrosol der Kieselsäure dargestellt. Er gewann dasselbe, indem er eine konzentrierte Wasserglaslösung mit Salzsäure versetzte und die Lösung dann durch Dialyse reinigte. Dieses Hydrosol der Kieselsäure zeigte sich gegenüber dem von Kühn dargestellten Präparate viel beständiger, auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure trat keine Gelbildung ein. Bald nachdem Kühn das Hydrosol der Kieselsäure dargestellt hatte, beschrieb Péan de Saint-Gilles[3])

1) Journal f. pr. Chem. 59, 1.
2) Ann. 121, 36.
3) Journal f. pr. Chem. 66, 137.

ein Hydrosol des Eisenoxydhydrates. Er gewann dasselbe durch langes Kochen einer Lösung von essigsaurem Eisenoxyd, hierbei ging die ursprünglich braunrote Farbe der Lösung in eine ziegelrote über, es war eine Spaltung in Essigsäure und Eisenoxydhydrat eingetreten. Das so erhaltene Hydrosol wurde durch Erhitzen von der Essigsäure befreit und bildete so eine im durchfallenden Lichte vollkommen klare, tiefbraune, im auffallenden trübe Flüssigkeit. Durch Zusatz einer Säure trat Gelbildung ein. Dagegen erhielt der betreffende Forscher das feste Hydrosol als körnigen, ziegelroten Niederschlag, als er umgekehrt das Hydrosol in die Säure eintrug.

Ein mit dem vorigen identisches Prädarat wurde von A. Schneider[1]) beschrieben.

Er beobachtete, dass Lösungen von Aluminiumchlorid und -nitrat imstande sind, etwas frisch gefälltes Ferrihydrat aufzunehmen, und dass das ungelöst gebliebene Ferrihydrat mit Wasser ein dunkelbraunes Hydrosol giebt, nachdem die beigemengten Salze durch Waschen entfernt worden sind. Auch hier schied sich auf Zusatz einer geringen Menge Schwefelsäure sofort das Gel ab.

Ferner hat noch Graham ein von ihm dargestelltes Hydrosol des Eisenoxydhydrats beschrieben. Er gewann dasselbe durch Auflösen von frisch gefälltem Ferrihydroxyd in einer Ferrichloridlösung. Durch nachfolgende Dialyse gegen Wasser konnte er dasselbe fast ganz von dem Ferrichlorid befreien. Doch trat bereits auf dem Dialysator sehr häufig Gelbildung ein. Von letzterem Forscher wurden dann

---

1) Liebigs Ann. 257, 372.

später noch auf ähnliche Weise die Hydrosole des Chrom-, Titan-, Zirkonium- und Thoriumhydroxyds dargestellt. Das Hydrosol der Zinnsäure wurde von E. A. Schneider[1]) beschrieben. Er erhielt dasselbe durch Eingiessen von sehr verdünnter Zinnchloridlösung in verdünntes wässeriges Ammoniak. Hier entstand zunächst ein Niederschlag. Derselbe löste sich jedoch wieder bei weiterem Verdünnen mit Wasser. Durch Dialyse wurde dann das Hydrosol gereinigt. Von Graham sind ausser den angeführten Hydraten noch die Hydrosole von Ferrocyankupfer, Berliner- und Turnbulls Blau durch Anwendung der Dialyse dargestellt worden.

In späterer Zeit sind dann fast sämtliche Metallsulfide, die früher nur als unlösliche Niederschläge galten, in die entsprechenden Hydrosole übergeführt worden. Zunächst sind hier die Hydrosole des Arsen- und Antimonsulfids, die von Hans Schulze[2]) dargestellt wurden, zu erwähnen. Darauf hat sich besonders Winssinger[3]) mit der Darstellung der Hydrosole der Metallsulfide beschäftigt. Demselben gelang es, 16 verschiedene colloidale Metallsulfidlösungen darzustellen.

In neuerer Zeit sind es nun auch namentlich die Hydrosole der Metalle selbst, die in den Vordergrund des Interesses traten. Allerdings machte bereits im Jahre 1857 Faraday die interessante Beobachtung, dass eine sehr verdünnte Goldchloridlösung durch gelben Phosphor zu einer rubinroten Flüssigkeit redu-

---

1) Zeitschrift anorg. Chem. 5, 82.

2) Jounal. f. pr. Chem. 27, 320.

3) Bull. de la soc. chim. 49. 452.

ziert wird, ohne jedoch die colloidale Natur dieser Goldlösung zu erkennen.

Der Cassiusche Goldpurpur war ebenfalls schon lange bekannt, doch war man über die Zusammensetzung desselben lange Zeit im unklaren. Erst Zsigmondy[1]) hat die Frage nach der Natur des Purpurs endgiltig entschieden, indem er denselben als ein Gemisch der Hydrosole des Goldes und der Zinnsäure erkannte. Derselbe Forscher hat dann weiter noch eingehende Versuche über colloidales Gold angestellt. Er reduzierte eine schwach alkalische Goldchloridlösung mit Formaldehyd und erhielt so eine rote, vollkommen klare Goldlösung, die längere Zeit aufbewahrt werden konnte, ohne sich zu verändern. Durch Dialyse wurde dieselbe gereinigt und konnte durch Einengen bis auf einen Gehalt von 0,05 bis 0,1 % gebracht werden. Das Hydrosol von dieser Konzentration ist jedoch nicht mehr beständig, nach und nach scheidet sich das Gold unlöslich ab.

Colloidales Silber wurde zuerst von dem amerikanischen Gelehrten Carey-Lea[2]) dargestellt. Er nannte dasselbe allotropisches Silber und unterschied drei Modifikationen desselben. Die erste Form erhielt er als lilablauen Niederschlag aus einer Lösung von Silbernitrat durch Zusatz von Ferrosulfat und zitronensaurem Natrium. Beim Eintrocknen nahm dasselbe eine blaugrüne Farbe an und löste sich in Wasser mit tiefroter Farbe. Die zweite Modifikation entsteht aus einer Lösung des vorigen Präparates durch Zusatz einer Magnesiumsulfatlösung.

---

1) Lieb, Ann. 301, 361.

2) Berichte, 22, 645.

Der entstandene Niederschlag ist von braunroter Farbe und kann durch einige Salzlösungen in eine lösliche Form übergeführt werden. Die dritte Modifikation wird dargestellt durch Eingiessen einer Lösung von Ferrosulfat und Seignettesalz in eine Lösung von Silbernitrat und Seignettesalz. Sie bildet einen anfangs roten, später schwarz werdenden Niederschlag, der getrocknet und in dünner Schicht ausgebreitet die glänzende Farbe des polierten Goldes annimmt. Weiter gelang es Carey-Lea[1]), mittels alkalischer Dextrinlösung Hydrosole des Silbers zu gewinnen. Mit letzterem Präparat stellte er die mannigfachsten Versuche an. Er fällte die Lösung mit konzentrierter Salzsäure, hierbei entstand weisses Silber neben wechselnden Mengen Chlorsilber. Ferner liess er verschiedene Energien darauf einwirken, so Wärme, Elektrizität etc., ein Teil des Silbers ging dabei in normales über, ein anderer Teil nahm die gelbe Farbe an, während der Rest unverändert blieb. Mit der Tatsache, dass bei der Einwirkung von Salzsäure auf eine Lösung von colloidalem Silber neben dem ausgefällten Gel auch Chlorsilber gebildet wurde, hat sich E. A. Schneider[2]) näher beschäftigt. Er fand, dass je mehr Salzsäure er zusetzte, desto mehr Chlorsilber entstand. In den Fällen, in denen er nur geringe Mengen Salzsäure zusetzte, gab das Filtrat vom ausgefällten Chlorsilber auf Zusatz von Salzsäure stets einen weiteren Niederschlag von Chlorsilber, was ihn zu der Ansicht führte, dass hier ein Subchlorid des Silbers vorliege.

---

1) Berichte, 29, 296.

2) Berichte, 24, 3370.

Bei der Frage, ob das verschiedenfarbige allotrope Silber aus verschiedenen Oxydationsstufen bestehe, oder ob es sich hier um verschiedene Dichtigkeitszustände des Silbers handelt, gingen die Ansichten sehr auseinander. Muthmann[1]) bestreitet entschieden die Existenz der Silberoxydulverbindungen und hat durch eine längere Arbeit nachgewiesen, dass es sich hier um ein Gemisch von Metall und Silberoxyd handelt. Trotzdem behauptet v. d. Pfordten[2]), dass er durch Reduktion alkalischer Silberlösungen niedere Oxydationsstufen erreicht habe.

Versuche, colloidales Quecksilber darzustellen, führten zuerst zu grossen Misserfolgen. Lottermoser[3]) versuchte zunächst in analoger Weise wie beim colloidalen Silber durch Reduktion von Mercuronitrat durch Ammoniumnitrat und Ferrosulfat colloidales Quecksilber darzustellen, aber dieses Reduktionsmittel wirkte auf Quecksilbersalze nicht ein. Ferner versuchte er eine salpetersaure Quecksilberoxydullösung durch Phenylhydrazin zu reduzieren, jedoch fiel stets unlösliches, graues Quecksilber aus. Weiter unternahm er, Quecksilberoxydulnitrat durch Zinnchlorür in schwach saurer Lösung zu reduzieren. Hierbei erhielt er zwar eine dunkelbraune, colloidale Quecksilberlösung, bei längerem Stehen schied sich aus der Lösung ein grauer Niederschlag ab, der aus Quecksilberchlorür und metallischem Quecksilber bestand. Nach vielen Versuchen gelang es Lottermoser endlich, bei Anwendung von Zinnoxydulnitrat

---

1) Ber. 20, 983.

2) Ber. 28, 1407.

3) Journal f. pr. Chemie, 57, 454.

ein festes Hydrosol des Quecksilbers darzustellen. Die Reduktion wurde unter starker Kühlung in sehr verdünnter Lösung vorgenommen, hierbei entstand eine tiefbraune Flüssigkeit, aus welcher nach Zusatz einer konzentrierten Ammoniumcitratlösung und Neutralisation das Quecksilber als festes Hydrosol in Gestalt eines feinen, schwarzen Niederschlages abgeschieden wurde. Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, stellt dasselbe eine glänzende Masse dar, die sich in Wasser mit tiefbrauner Farbe löste. Diesem Präparat sind geringe Mengen Zinn beigemischt, die ohne Einbusse der Löslichkeit nicht entfernt werden können. An die Darstellung der colloidalen Metalle schliesst sich dann die Darstellung der colloidalen Halogenverbindungen des Silbers und Quecksilbers an, über die E. v. Meyer und Lottermoser[1]) genaue Untersuchungen angestellt haben. Ferner sei noch die Arbeit von Lobry de Bruyn[2]) erwähnt. Dieser Forscher hat mit Hilfe von sehr reiner Gelatine eine ganze Reihe colloidaler Lösungen dargestellt, es sind dies Sulfide, Hydroxyde, Kupfer- und Eisenferrocyanür, Mangansuperoxyd, Silberchromat und vor allen Dingen die Halogenverbindungen des Silbers.

Während bei den colloidalen Lösungen von Gold und Quecksilber die Gegenwart einer geringen Menge Zinn die Haltbarkeit des Präparates steigerte, wurde dies beim colloidalen Silber durch Zusatz von Eiweiss erreicht. Trotzdem war die Haltbarkeit der bisher dargestellten colloidalen Verbindungen, besonders wenn sie in die feste Form übergeführt wurden, nur

1) Journal f. pr. Chem. 56, 247.
Journal f. pr. Chem. 57, 543.
2) Rec. des trav. chim. des Pays-Bas. 19, 236.

von geringer Dauer. In neuerer Zeit ist es nun C. Paal[1]) gelungen, mittelst der durch alkalische Hydrosole aus Eiweisskörpern erzeugten Spaltungsprodukte feste Hydrosole darzustellen, die sich durch grosse Beständigkeit und leichte Löslichkeit auszeichneten: diese beiden Spaltungsprodukte wurden durch alkalische Hydrolyse des Albumin dargestellt, und zwar wurde das durch Säuren ausfällbare Produkt Protalbinsäure genannt, während die im Filtrat von der Protalbinsäure zurückbleibende Substanz als Lysalbinsäure bezeichnet wurde. Der Charakter der beiden Spaltungsprodukte ist der von Amidosäuren. Während bei den durch hydrolytische Spaltung mittels Salzsäure aus Albumin dargestellten Produkten jedoch der basische Charakter überwiegt, zeigen umgekehrt die durch alkalische Hydrolyse gewonnenen Körper mehr die Eigenschaften von Säuren. Sie sind befähigt, mit Metallen Salze zu bilden, von denen die Alkali- und Erdalkalisalze in Wasser löslich, die der Schwermetalle unlöslich sind.

Diese Schwermetallsalze zeigen die auffallende Eigenschaft, sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien zu lösen. In diesen Lösungen lässt sich das Metall durch die gewöhnlichen Reagentien nicht mehr nachweisen. Das gleiche Verhalten zeigte sich auch bei verschiedenen genuinen Eiweisskörpern, die sich mit Schwermetallen zu in Wasser unlöslichen Eiweissverbindungen umsetzten. Man nahm daher früher an, dass sich hier das Metall mit dem Eiweisskörper in organischer Bindung befindet. Die Untersuchung der vorher erwähnten Lösungen von Schwermetallsalzen

1) Berichte 35, 2195.

der Protalbin- und Lysalbinsäure führte C. Paal zu einer anderen Anschauung über die Natur dieser Lösungen. Dialysiert man nämlich ein mit Salzsäure versetztes Eisensalz der beiden Spaltungsprodukte, so lässt sich schon nach kurzer Zeit im Aussenwasser Eisen nachweisen. Unterwirft man dagegen die Lösungen der Schwermetallsalze der Protalbin- und Lysalbinsäure in Natronlauge der Dialyse, so diffundieren wohl die Alkalisalze der beiden Säuren, aber selbst nach wochenlanger Dialyse ist im Diffusat kein Metall nachweisbar. Wäre also das Metall in organischer Bindung vorhanden, so müsste es mit den beiden Säuren zugleich diffundieren. Löst man aber das Silbersalz einer der beiden Säuren in Ammoniak statt in Natronlauge und dialysiert die Lösung, so ist bereits nach kurzer Zeit das Silber im Aussenwasser als Silberoxyd-Ammoniak nachweisbar, es ist also bei Lösung von protalbin- oder lysalbinsaurem Silber mit Ammoniak das Silber als Silberoxyd frei geworden und in echte Lösung gegangen. Behandelt man eine Lösung der Silbersalze in Natronlauge mit Hydrazinhydrat, so tritt sofort Reduktion des Oxydes zu Metall ein, was nicht der Fall sein könnte, wenn sich das Silber in organischer Bindung befände. Die vorstehend geschilderten Versuche führten daher zu dem Schlusse, dass beim Lösen der Schwermetallsalze der Protalbin- und Lysalbinsäure in Natronlauge die Metalle in Form ihrer Hydroxyde durch das Alkali verdrängt werden, dass sie aber nicht unlöslich abgeschieden, sondern durch die schützende Wirkung der Eiweissderivate in colloidaler Lösung gehalten werden.

Mit Hilfe der Natriumsalze der beiden oben erwähnten Säuren sind nun bereits von C. Paal[1]) eine ganze Reihe colloidaler Verbindungen in fester Form erhalten worden, so die Oxyde von Silber und Quecksilber, ferner die Metalle Silber und Gold. Durch Fällen mit Essigsäure konnten von letzteren sehr hochprozentige Präparate dargestellt werden, ohne von ihrer leichten Löslichkeit etwas einzubüssen. In letzterer Zeit sind weiter noch von C. Koch[2]) colloidales Selen und Tellur, und von C. Amberger[3]) die colloidalen Metalle der Platingruppe dargestellt worden.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Paal stellte ich mit Hilfe der Natriumsalze der Protalbin- und Lysalbinsäure colloidale Verbindungen von Eisen, Mangan und Kupfer dar, deren Darstellungsmethoden im experimentellen Teil genauer geschildert werden. Erwähnen will ich hier noch kurz, dass ich im Gegensatz zu den hochprozentigen Paalschen Gold- und Silberpräparaten nur solche von verhältnismässig geringem Prozentgehalt an Eisen und Mangancolloiden gewinnen konnte. Ueberhaupt zeigten sich die Hydrosole der betreffenden Verbindungen weniger beständig, das Einengen derselben auf dem Wasserbade musste bei einer Temperatur von 60—70° vorgenommen werden, bei höherer Temperatur wurden Präparate erhalten, die entweder nur teilweise löslich oder gänzlich unlöslich waren.

1) Berichte, 35, 2206, 2219, 2224, 2236.

2) Diss. Erlangen 1903.

3) Dissert. Erlangen 1904.

Experimenteller Teil.

Zu meinen Versuchen wurden die Natriumsalze der Protalbin- und Lysalbinsäure verwandt, die ich nach der von C. Paal[1]) angegebenen Methode darstellte.

Der Natriumgehalt des protalbinsauren Salzes betrug 3,57 %, derjenige des lysalbinsauren 5,88 %. Ein höherprozentiges lysalbinsaures Natrium, dessen Gehalt 9,18 % betrug, wurde zur Darstellung von colloidalem Berlinerblau, Turnbulls's Blau und Ferrocyankupfer verwandt. Bei der Darstellung sämtlicher, unten beschriebenen Präparate wurde stets nur die dem Natrium aequivalente Menge des betreffenden Metallsalzes zugefügt, ferner wurden sämtliche Präparate für die Analyse bei 100° in vacuo getrocknet.

Colloidale Eisenverbindungen.

Darstellung von colloidalem Ferrihydroxyd mit protalbinsaurem Natrium.

3 gr. protalbinsaures Natrium wurden in wenig Wasser gelöst, schwach erwärmt und mit der berechneten Menge Ferrichlorid in wässeriger Lösung

1) Ber. Bd. XXXV. 2197.

versetzt. Es bildete sich ein rostfarbiger Niederschlag von protalbinsaurem Eisen, zu demselben wurde solange Natronlauge in kleinen Portionen zugegeben, bis vollkommene Lösung eintrat. Die entstandene dunkelrote Lösung von colloidalem Eisenhydroxyd wurde nun der Dialyse unterworfen, bis im Aussenwasser keine anorganischen Salze mehr nachgewiesen werden konnten. Während der Dialyse wurde das Aussenwasser auf die Anwesenheit von Eisen untersucht, jedoch ohne Erfolg. Der Dialysatorinhalt wurde filtriert, auf dem Wasserbade eingeengt und zuletzt im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Es hinterblieben dunkelrotbraune Blättchen, die sich in Wasser vollständig lösten.

Die Ausbeute betrug circa 3 gr.

Zur Bestimmung des Eisens und Natriums wurde die Substanz zunächst im Tiegel vorsichtig verkohlt, das Natrium mit Wasser ausgelaugt und als Sulfat zur Wägung gebracht. Das Eisen wurde durch Glühen in Oxyd übergeführt und als solches gewogen.

0,472 Substanz: 0,02 Fe_2O_3

0,0348 Na_2SO_4

Gefunden: 2,96 % Fe, 2,39 % Na.

Nach der Analyse enthält das Präparat genau die dem Natriumgehalte des angewandten protalbinsauren Natriums aequivalente Menge Eisen. Die einprozentige Lösung des Präparates zeigte folgendes Verhalten gegen Elektrolyte. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure wurden gelbliche Flocken abgeschieden, die sich in Natronlauge leicht lösten. Diese Fällung und Lösung wurde sechsmal wiederholt, ohne dass Gelbildung eintrat, trotz Auftretens der Neutralisations-

wärme. Das vierfache Volumen einer zehnprozentigen Kochsalzlösung zugefügt, veränderte die Flüssigkeit weder in der Kälte noch in der Wärme. Concentrierte Kochsalzlösung bewirkte in der Kälte keine Veränderung, beim Erhitzen trat Trübung und Abscheidung gelber Flocken ein; eine 10prozentige Chlorcaliumlösung war in der Kälte wirkungslos, beim Erhitzen erfolgte gleichfalls Abscheidung gelber Flocken.

Eine weitere Probe der Lösung mit einer 10-prozentigen Natriumphosphatlösung versetzt, ergab in der Kälte und Wärme keine Veränderung.

Darstellung von colloidalem Ferrihydroxyd mit lysalbinsaurem Natrium.

Zu einer schwach erwärmten Lösung von 3 gr lysalbinsaurem Natrium in 30 gr Wasser wurde die berechnete Menge Ferrichlorid in wässeriger Lösung zugefügt. Es entstand ein rostfarbiger Niederschlag von lysalbinsaurem Eisen, der sich leicht auf Zusatz von Natronlauge löste. Die entstandene dunkelrote Lösung, welche das Eisen als Hydroxyd enthielt, wurde behufs Reinigung der Dialyse unterworfen, auch hier liess sich im Aussenwasser kein Eisen nachweisen. Darauf wurde auf dem Wasserbade eingeengt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, ich erhielt so das Präparat als rotbraune Blättchen, die sich im Wasser leicht lösten.

Die Ausbeute betrug 3 gr.

Während das vorige Präparat nach dreivierteljähriger Aufbewahrung noch vollkommen löslich war, so hatte dieses nach diesem Zeitraum etwas von seiner Löslichkeit eingebüsst.

0,5144 Substanz: 0,0394 Fe_2O_3
0,0512 Na_2SO_4
Gefunden: 5,362 % Fe, 3,228 % Na.

Salzsäure schied aus der einprozentigen Lösung dieses Präparates braune Flocken ab, die sich in Natriumlauge leicht lösten. Auch hier liess sich die Fällung und Lösung sechsmal ausführen, ohne dass das Präparat unlöslich wurde. Auf Zusatz des vierfachen Volumens 10prozentiger Kochsalzlösung blieb die Lösung in der Kälte unverändert, beim Kochen erfolgte Abscheidung brauner Flocken. Konzentrierte Kochsalzlösung und 10prozentige Chlorcaliumlösung verursachten schon in der Kälte Fällung brauner Flocken, während eine 10prozentige Natriumphosphatlösung erst beim Kochen der Lösung diese Fällung zeigte.

Zur Darstellung von höherprozentigem colloidalen Ferrihydroxyd mit lysalbinsaurem Natrium wurde lysalbinsaures Natrium angewandt, dessen Natriumgehalt 9,1 Prozent betrug. Das Präparat wurde dem vorigen analog dargestellt, jedoch trat schon bei der Dialyse vollständige Gelbildung ein. Das Gel wurde auf ein Filter gebracht, mit Wasser ausgewaschen und im Vakuum getrocknet, es blieb eine schwarze, glänzende, spröde Masse zurück, in welcher das Eisen bestimmt wurde.

0,324 Substanz: 0,1774 Fe_2O_3
Gefunden: 38,33 % Fe.

Darstellung von colloidalem Berlinerblau mit protalbinsaurem Natrium.

Zu einer Lösung von 3 gr protalbinsaurem Natrium in Wasser wurde Ferrocyankaliumlösung zugefügt und

darauf die berechnete Menge Ferrichlorid in wässeriger Lösung zugegeben. Es entstand eine dunkelblaue Lösung von colloidalem Berlinerblau. Dasselbe wurde durch verdünnte Essigsäure gefällt, auf ein Filter gebracht und ausgewaschen. Der Niederschlag wurde daraufhin mit Wasser angeschlemmt und durch Zusatz einer geringen Menge Natriumbikarbonatlösung gelöst. Versuche, den Niederschlag durch stark verdünnte Natronlauge oder Natriumkarbonatlösung in Lösung zu bringen, gelangen nicht, da hierdurch das Präparat zersetzt wurde. Die tiefblaue Lösung wurde nun der Dialyse unterworfen, während derselben waren geringe Mengen Eisen im Aussenwasser nachweisbar. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade bei 70° eingedampft und zuletzt im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Das Präparat stellte dunkelblaue, glänzende Lamellen dar, die sich in Wasser leicht zu einer tiefblauen Flüssigkeit lösten.

Die Ausbeute betrug 2,9 gr.

Das Präparat enthielt ebenso wie die folgenden Präparate ausser Natrium noch geringe Mengen Kalium.

Zur Bestimmung des Eisens wurde die betreffende Substanzmenge im Kjeldahlkolben durch konzentrierte Schwefelsäure, der etwas rauchende Schwefelsäure zugesetzt war, zerstört, das Eisen durch Ammoniak als Hydroxyd gefällt, durch Erhitzen im Oxyd übergeführt und als solches gewogen. Behufs Bestimmung der Alkalien wurde das Präparat im Tiegel verkohlt und mit Wasser ausgelaugt. In dieser Lösung wurden die Alkalien nach der indirekten Methode bestimmt.

0,5124 Substanz: 0,0246 Fe_2O_3
0,3748 Substanz: 0,028 K_2SO_4
0,017 Na_2SO_4
Gefunden; 3,36 % Fe.
3,358 % K, 1,47 % Na.

Die wässerige 0,2prozentige Lösung der Substanz wurde durch verdünnte Salzsäure in Form feiner, hellblauer Flocken gefällt, die durch Natriumbikarbonat wieder in Lösung gingen. Durch weiteren Zusatz von Salzsäure trat Fällung ein, die durch Natriumbikarbonat nicht mehr gelöst wurde. Durch Zusatz des vierfachen Volumens 10prozentiger Kochsalzlösung trat in der Kälte keine Veränderung ein, beim Kochen wurde die Lösung heller, es entstand aber keine Fällung. Konzentrierte Kochsalzlösung bewirkte in der Kälte keine Veränderung, beim Erhitzen trat Trübung ein und Ausscheidung hellblauer Flocken. 10prozentige Chlorkaliumlösung verhielt sich in der Kälte wirkungslos, beim Erhitzen färbte sich die Lösung heller unter allmählicher, gänzlicher Zersetzung. Durch 10prozentige Natriumphosphatlösung wurde die Lösung in der Kälte nicht verändert, in der Wärme trat vollständige Zersetzung ein.

Zur Darstellung von höherprozentigem, colloidalem Berlinerblau mit protalbinsaurem Natrium wurde das vorige Präparat nochmals mit Essigsäure gefällt, auf dem Filter gut ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Das Präparat stellt eine blauschwarze, körnige Masse dar, die sich auf Zusatz von etwas Natriumbicarbonatlösung in Wasser leicht löste.

0,5076 Substanz: 0,0478 Fe_2O_3
0,4264 Substanz: 0,0011 K_2SO_4
0,0065 Na_2SO_4.
Gefunden: 6,592 % Fe .
0,113 % K, 0,496 % Na.

Wie aus der Analyse ersichtlich, enthält das Präparat noch geringe Mengen Alkali; dieselben sind jedoch nicht an die Protalbinsäure gebunden, da das Präparat vorher mit Essigsäure gefällt worden war. Nach neueren Untersuchungen von L. Hofmann[1]) hat Berlinerblau die Formel: $FeCy_6KFe \cdot 2H_2O$. In analoger Weise scheint auch bei den von mir dargestellten colloidalen Berlinerblau- und Turnbull's Blau-Präparaten ein Teil des Eisens durch Alkali substituiert zu sein.

Darstellung von colloidalem Berlinerblau mit lysalbinsaurem Natrium.

Eine Lösung von 3 gr lysalbinsaurem Natrium, dessen Natriumgehalt 9,18 % betrug, wurde mit Ferrocyankaliumlösung versetzt, und darauf die berechnete Menge Ferrichlorid in wässeriger Lösung zugefügt. Die entstandene tiefblaue Lösung von Berlinerblau wurde mit verdünnter Essigsäure gefällt, und die Fällung nach dem Auswaschen durch Zusatz von Natriumbicarbonatlösung in Lösung gebracht. Die Lösung wurde nun dialysiert, auf dem Wasserbade bei 70° eingeengt und im Vakuum über Schwefelsäure vollständig getrocknet. Das Präparat erhielt ich in dunkelblauen, glänzenden Lamellen, die sich in Wasser leicht lösten. Die Ausbeute betrug 2,3 gr.

1) Chemiker Zeitung 1903 No. 52, 666.

0,6612 Substanz: 0,1806 Fe_2O_3
0,4436 Substanz: 0,0208 K_2SO_4
0,1068 Na_2SO_4.

Gefunden: 19,12 % Fe
2,106 % K, 7,8 % Na.

Die 0,2 prozentige Lösung des Präparates wurde durch verdünnte Salzsäure gefällt, die Flocken lösten sich jedoch auf Zusatz von Natriumbicarbonatlösung wieder. Weiterer Zusatz von Salzsäure rief Fällung hervor, die durch Natriumbicarbonat nicht mehr gelöst wurde. Zusatz des vierfachen Volumens 10prozentiger Natriumchloridlösung veränderte die Lösung in der Kälte nicht, beim Kochen schieden sich grünblaue Flocken ab. Konzentrierte Kochsalzlösung bewirkte schon in der Kälte Abscheidung von blauen Flocken. 10prozentige Chlorcaliumlösung verursachte in der Kälte Abscheidung von grünblauen Flocken. Durch 10prozentige Natriumphosphatlösung wurde die Lösung in der Kälte nicht verändert, beim Erhitzen trat Zersetzung ein.

Zur Gewinnung von höherprozentigem Berlinerblau mit lysalbinsaurem Natrium wurde letztes Präparat nochmals mit Essigsäure gefällt, auf ein Filter gebracht und nach dem Auswaschen im Vakuum getrocknet. Es hinterblieb eine blauschwarze, körnige Masse, die sich auf Zusatz von Natriumbicarbonat in Wasser mit tiefblauer Farbe löste.

0,3022 Substanz: 0,0904 Fe_2O_3
0,5844 Substanz: 0,0107 K_2SO_4
0,0093 Na_2SO_4.

Gefunden: 20,94 % Fe.
0,822 % K, 0,516 % Na.

Ein Versuch, durch dreimalige Fällung mit verdünnter Essigsäure den Gehalt des Präparates weiter zu erhöhen, gelang nicht. Es wurde ein Präparat erhalten, welches 21,11 % Fe enthielt. Dasselbe löste sich anfangs auf Zusatz von Natriumbicarbonat, verlor diese Eigenschaft jedoch nach dreimonatlicher Aufbewahrung, während die Präparate, welche nur zweimal gefällt waren, sich nach diesem Zeitraum, ja sogar nach neunmonatlicher Aufbewahrung noch vollkommen lösten.

0,2772 Substanz: 0,0836 Fe_2O_3.
Gefunden: 21,11 % Fe.

Darstellung von colloidalem Turnbull's Blau mit protalbinsaurem Natrium.

Eine Lösung von 3 gr protalbinsaurem Natrium wurde mit Ferricyankaliumlösung versetzt und die berechnete Menge Ferrosulfat in wässeriger Lösung zugefügt. Es entstand ein voluminöser blauer Niederschlag, der jedoch auf Zusatz von oxalsaurem Ammon in Lösung gebracht wurde. Die tiefblaue Flüssigkeit, welche das Turnbull's Blau colloidal gelöst enthielt, wurde durch Essigsäure gefällt. Nachdem der Niederschlag auf dem Filter ausgewasehen war, wurde derselbe durch Zusatz von Natriumbicarbonat gelöst und der Dialyse unterworfen. Während derselben konnten im Aussenwasser geringe Mengen Eisen nachgewiesen werden. Nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade bei 70° wurde das Präparat im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, es hinterblieben dunkelblaue, glänzende Lamellen, die sich in Wasser mit tiefblauer Farbe lösten. Die Ausbeute betrug 2,9 gr.

Die Analyse des Präparates wurde analog der des Berlinerblau ausgeführt.

0,693 Substanz: 0,0706 Fe_2O_3
0,5099 Substanz: 0,00587 K_2SO_4
0,0193 Na_2SO_4.
Gefunden: 7,131 % Fe
0,517 % K, 1,227 % Na.

In der 0,2 prozentigen Lösung des Präparates wurden durch verdünnte Salzsäure hellblaue Flocken ausgeschieden, die sich auf Zusatz von Natriumbicarbonatlösung lösten. Bei weiterem Zusatz von Salzsäure trat Fällung ein, die nicht mehr durch Natriumbicarbonat gelöst wurde. Der Zusatz des vierfachen Volumens Kochsalzlösung veränderte die Lösung in der Kälte nicht, beim Kochen wurde dieselbe heller, ohne dass Fällung eintrat. Conc. Kochsalzlösung in der Kälte wirkungslos, beim Erhitzen erfolgte Trübung und Abscheidueg hellblauer Flocken. Auf Zusatz von Chlorcaliumlösung trat in der Kälte keine Veränderung ein, beim Erhitzen wurde die Lösung heller und zersetzte sich bald. Natriumphosphatlösung übte die gleiche Wirkung aus.

In derselben Weise wie die vorigen Präparate wurde das Turnbull's Blau nochmals mit Essigsäure gefällt. Auch dieses Präparat war nach neun Monaten auf Zusatz von Natriumbicarbonat noch vollkommen löslich.

0,4712 Substanz: 0,0626 Fe_2O_3
0,4872 Substanz: 0,0025 K_2SO_4
0,0007 Na_2SO_4
Gefunden: 9,3 % Fe
0,277 % K, 0,046 % Na.

Darstellung von colloidalem Turnbull's Blau mit lysalbinsaurem Natrium.

Eine Lösung von 3 gr lysalbinsaurem Natrium, dessen Natriumgehalt 9,18 % betrug, wurde mit Ferricyankaliumlösung versetzt, und darauf die berechnete Menge Ferrosulfat in wässeriger Lösung zugegeben. Der entstandene voluminöse Niederschlag wurde durch oxalsaures Ammon wieder in Lösung gebracht und mit verdünnter Essigsäure gefällt. Die Fällung wurde auf ein Filter gebracht, ausgewaschen und mit Wasser angerührt. Auf Zusatz von Natriumbicarbonat löste sich dieselbe mit tiefblauer Farbe. Nach der Dialyse wurde die Lösung eingeengt und im Vakuum getrocknet. Es hinterblieben dunkelblaue, glänzende und in Wasser leicht lösliche Lamellen. Ausbeute: 2,4 gr.

0,571 Substanz: 0,1382 Fe_2O_3
0,266 Substanz: 0,0006 K_2SO_4
0,0134 Na_2SO_4.

Gefunden: 16,94 % Fe
0,107 % K, 1,631 % Na.

Salzsäure fällte die 0,2 prozentige Lösung in Form hellblauer Flocken, löslich auf Zusatz von Natriumbicarbonatlösung. Weiterer Zusatz von Salzsäure ergab wieder Fällung, die jedoch nicht mehr gelöst wurde. Eine mit dem vierfachen Volumen 10prozentiger Kochsalzlösung versetzte Probe blieb in der Kälte unverändert, beim Kochen schieden sich blaue Flocken ab. Conc. Kochsalzlösung bewirkte schon in der Kälte Abscheidung blauer Flocken. Durch Chlorkalkiumlösung entstanden bereits in der Kälte

Flocken, während Natriumphosphatlösung erst in der Wärme Zersetzung herbeiführte.

Ein höherprozentiges Turnbull's Blau wurde durch nochmaliges Fällen mit Essigsäure dargestellt. Dasselbe zeigte dieselben Eigenschaften wie die vorher beschriebenen zweimal gefällten Präparate, nach einjähriger Aufbewahrung war es auf Zusatz von etwas Natriumbicarbonat in Wasser noch vollkommen löslich.

0,2996 Substanz: 0,0946 Fe_2O_3.
Gefunden: 22,1 % Fe.

Darstellung von colloidalem Eisensulfid mit protalbinsaurem Natrium.

Zunächst wurde nach dem oben beschriebenen Verfahren unter Anwendung von 3 gr protalbinsaurem Natrium eine Lösung von colloidalem Eisenhydroxyd dargestellt. Diese Lösung wurde auf dem Wasserbade eingeengt und in dieselbe einige Minuten lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die dunkelrote Lösung nahm hierbei eine tiefschwarze Farbe an, sie enthielt Eisensulfid in colloidaler Lösung. Wegen der leichten Oxydierbarkeit des Schwefeleisens wurde die Lösung nicht auf dem Wasserbade weiter eingeengt, sondern sofort in einem evacuierten Exsiccator zur Trockene gebracht. Es resultierten tiefschwarze, glänzende Blättchen, die sich leicht in Wasser lösten.

Die Ausbeute betrug 2,7 gr.

Bei dem Versuche, die Lösung des Eisensulfids auf dem Wasserbade über einer Kohlensäure-Atmosphäre zur Trockene zu bringen, wurde ein Präparat

erhalten, das sich nicht mehr in Wasser löste. Ferner gelang es nicht, das Colloid aus der wässerigen Lösung durch Alkohol abzuscheiden, es bildete sich das Alkohol des Präparates. Erst auf Zusatz einer grösseren Menge Aether trat Fällung ein, die sich nach dem Trocknen im Vakuum in Wasser leicht löste. Für die Analyse wurde die betreffende Substanzmenge im Kjeldahlkolben zunächst in der Kälte mit conc. Salpetersäure behandelt, darauf auf dem Wasserbade längere Zeit erhitzt. Hierbei wurde der Schwefel des Eisensulfids zu Schwefelsäure oxydiert. Zur völligen Zerstörung der organischen Substanz wurde noch mehrere Male conc. Salpetersäure zugefügt und zur Trockene verdampft. Alsdann wurde mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, und in dieser Lösung die Schwefelsäure als Baryumsulfat gefällt und gewogen. Das Eisen wurde durch Ammoniak als Hydroxyd gefällt, durch Glühen in Oxyd übergeführt und als solches zur Wägung gebracht. Zur Bestimmung des Natriums wurde die Substanz vorsichtig im Tiegel verkohlt und mit Wasser ausgelaugt. In dieser Lösung wurde das Natrium als Sulfat bestimmt.

0,4172 Substanz: 0,0188 Fe_2O_3
0,1176 $BaSO_4$.
0,274 Substanz: 0,0168 Na_2SO_4.
Gefunden: 3,155 % Fe, 3,87 % S
1,988 % Na.

Der Schwefelgehalt des angewandten protalbinsauren Natriums betrug 1,49 %. Hierdurch erklärt sich der hohe Schwefelgehalt des Präparates. Der Schwefel des protalbinsauren Natriums wurde nach Carius bestimmt.

0,4548 Substanz: 0,0494 $BaSO_4$.

Gefunden: 1,49 % S.

Auf Zusatz von Salzsäure zu der Lösung des Präparates erfolgte Zersetzung. 10prozentige Kochsalzlösung bewirkte beim Kochen eine hellere Färbung der Lösung, conc. Kochsalzlösung beim Erhitzen Abscheidung grauschwarzer Flocken. 10prozentige Chlorcalciumlösung verursachte beim Erhitzen Ausscheidung grauschwarzer Flocken, während Natriumphosphatlösung beim Erhitzen die Lösung zersetzte.

Darstellung von colloidalem Eisensulfid mit lysalbinsaurem Natrium.

Unter Anwendung von 3 gr lysalbinsaurem Natrium wurde eine Lösung von colloidalem Eisenhydroxyd dargestellt. Diese Lösung wurde auf dem Wasserbade etwas eingeengt und in dieselbe kurze Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die tiefschwarze Lösung, welche das Eisensulfid in colloidaler Lösung enthielt, wurde gleichfalls sofort im evacuierten Exsiccator zur Trockene gebracht. Ich erhielt so das Präparat in glänzenden, schwarzen Blättchen, die sich leicht in Wasser lösten.

0,3694 Substanz: 0,0302 Fe_2O_3

0,113 $BaSO_4$

0,2804 Substanz: 0,0262 Na_2SO_4.

Gefunden: 5,723 % Fe, 4,2 % S, 3,03 % Na.

Nach der Analyse enthält das Präparat 5,723 % Fe, demselben entsprechen 3,28 % S bei der Annahme, dass dem Eisensulfid die Formel FeS zukommt. Da nun auch das lysalbinsaure Natrium geringe Mengen Schwefel enthält, so erklärt sich hierdurch der etwas höhere Prozentgehalt des Präparates an Schwefel.

Verdünnte Salzsäure zersetzte die Lösung des Präparates. 10prozentige und conc. Kochsalzlösung veränderte die Lösung in der Kälte und Wärme nicht. Auf Zusatz von 10prozentiger Chlorcaliciumlösung nahm die Lösung beim Kochen eine hellere Färbung an. Natriumphosphatlösung bewirkte keine Veränderung.

Colloidale Manganverbindungen.

Darstellung von colloidalem Manganoxydhydrat mit protalbinsaurem Natrium.

3 gr protalbinsaures Natrium wurden in Wasser gelöst und die berechnete Menge Mangansulfat zugegeben. Das gebildete protalbinsaure Mangan blieb in Lösung. Durch Zusatz von Natronlauge entstand eine milchichweisse Trübung von colloidalem Manganhydroxyd, letzteres war jedoch nicht beständig, sondern oxydierte sich an der Luft bald zu Manganohydroxyd, wobei die Lösung eine braune Farbe annahm. Die Lösung wurde nun der Dialyse gegen Wasser unterworfen, bis im Aussenwasser keine anorganischen Salze mehr nachgewiesen werden konnten. Während der Dialyse wurde das Aussenwasser auf die Anwesenheit von Mangan untersucht, jedoch ohne Erfolg. Der Dialysatorinhalt wurde filtriert, im Wasserbade bei 70° eingedampft nnd zuletzt im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Es hinterblieben braune, glänzende Blättchen, die sich in Wasser leicht mit brauner Farbe lösten. Die Ausbeute betrug 2,9 gr. Für die Analyse wurde die

betreffende Substanzmenge bei 100° in vacuo getrocknet. Sie behielt auch nach dem Erhitzen ihre Wasserlöslichkeit und ihre sonstigen Eigenschaften bei; das gleiche Verhalten zeigten auch die später beschriebenen Manganpräparate.

Zur Bestimmung des Mangans und Natriums wurde zunächst im Tiegel vorsichtig verkohlt, das Natrium mit Wasser ausgelaugt und als Sulfat bestimmt. Der Rückstand wurde durch starkes Glühen von der Kohle befreit, hierbei ging das Mangan in Oxyduloxyd über und wurde als solches gewogen.

0,4208 Substanz: 0,0348 Mn_3O_4
0,0473 Na_2SO_4.

Gefunden: 5,96 % Mn, 3,64 % Na.

Die 0,5 prozentige Lösung dieses Präparates gibt mit verdünnter Salzsäure eine Fällung brauner Flocken, die sich auf Zusatz von Natronlauge löste. Nochmalige Zugabe von Salzsäure ergab wieder Fällung, die sich jedoch in Natronlauge nicht mehr löste. 10 prozentige Kochsalzlösung veränderte die Lösung in der Kälte und beim Kochen nicht, durch konzentrierte Kochsalzlösung entstand beim Erhitzen Trübung und Zersetzung. Durch 10 prozentige Chlorcalciumlösung wurde die Lösung beim Erhitzen zersetzt, dagegen war 10 prozentige Natriumphosphatlösung in der Kälte und Wärme wirkungslos.

Darstellung von colloidalem Manganoxydhydrat mit lysalbinsaurem Natrium.

Zu einer Lösung von 3 gr lysalbinsaurem Natrium, dessen Natriumgehalt 5,88 % betrug, wurde die berechnete Menge Mangansulfat hinzugefügt. Das gebildete lysalbinsaure Mangan blieb in Lösung, auf

Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge trat auch hier eine weissliche Trübung der Lösung ein durch Bildung von colloidalem Manganohydroxyd. An der Luft oxydierte sich dasselbe bald zu Manganihydroxyd, jedoch schied sich ein geringer Teil des Präparates aus. Die Lösung wurde darauf samt der ausgeschiedenen Menge Manganihydroxyd der Dialyse gegen Wasser unterworfen, wobei wieder fast vollständige Lösung eintrat. Die Flüssigkeit wurde filtriert und auf dem Wasserbade bei 70° eingeengt. Nach dem Trocknen im Vacuum erhielt ich das Präparat als dunkelbraune, glänzende Blättchen, die sich leicht in Wasser lösten. Die Ausbeute betrug 2,5 gr.

Die Analyse des Präparates wurde der vorigen analog ausgeführt.

0,4662 Substanz: 0,072 Mn_3O_4
0,0494 Ma_2SO_4.

Gefunden: 11,13 % Mn, 3,436 % Na.

In der 0,5prozentigen Lösung verursachte der Zusatz von Salzsäure keine Fällung, gleichfalls war 10prozentige Kochsalzlösung in der Kälte und beim Kochen wirkungslos. Conc. Kochsalzlösung rief erst nach längerem Kochen eine Fällung hervor. Chlorcalciumlösung und Natriumphosphatlösung veränderten die Lösung in der Kälte und Wärme nicht.

Darstellung von colloidalem Mangansuperoxydhydrat mit protalbinsaurem Natrium.

Zu einer Lösung von 3 gr protalbinsaurem Natrium wurde zunächst die berechnete Menge Mangansulfat hinzugegeben, darauf Natronlange und eine Lösung von Natriumhypochlorit. Die zuerst braune Lösung färbte sich bald dunkler und wurde zuletzt fast schwarz.

Die Oxydation zur Superoxyd schien nach kurzer Zeit beendigt, die Lösung wurde nun der Dialyse gegen Wasser unterworfen. Während der Oxydation hatte sich ein Teil aus der Lösung abgeschieden, der jedoch bei der Dialyse fast vollständig in Lösung ging. Die Abscheidung war jedenfalls durch die Elektrolytwirkung der anwesenden anorganischen Salze bedingt. Der filtrierte Dialysatorinhalt wurde auf dem Wasserbade bei 70° konzentriert und schliesslich im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Das Präparat stellte schwarze, glänzende Blättchen dar, die sich in Wasser mit schwarzbrauner Farbe lösten.

Die Ausbeute betrug 2,7 gr.

Die Analyse wurde in derselben Weise wie die des Manganoxyds ausgeführt.

0,52 Substanz: 0,0472 Mn_3O_4
0,0342 Na_2SO_4.
Gefunden: 6,54 % Mn, 2,13 % Na.

Ein Versuch, die Oxydation zu Superoxyd durch Natriumsuperoxyd zu bewirken, führte gleichfalls zum Ziel. 3 gr protalbinsaures Natrium wurden in Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Mangansulfat versetzt. Die Lösung wurde darauf mit Wasser auf circa 1000 gr verdünnt und eine wässerige Natriumsuperoxydlösung zugefügt. Unter starkem Aufschäumen färbte sich die Lösung bald schwarz, wobei das gebildete Superoxyd vollständig gelöst blieb. Nach kurzer Zeit war die Oxydation beendigt, die Lösung wurde dialysiert und auf dem Wasserbade eingeengt. Während der Dialyse konnte im Aussenwasser kein Mangan nachgewiesen werden. Nach dem Trocknen im Vakuum hinterblieben schwarze,

glänzende, in Wasser mit schwarzbrauner Farbe lösliche Blättchen.

Ausbeute: 3,2 gr.

0,4844 Substanz: 0,0412 Mn_3O_4
0,0478 Na_2SO_4.

Gefunden: 6,13 % Mn
3,2 % Na.

Durch Zusatz von verdünnter Salzsäure zu der 0,5prozentigen Lösung des Präparates entstand eine Fällung brauner Flocken, die sich in Natronlauge nicht mehr lösten. Kochsalzlösung veränderte die Lösung in der Kälte und Wärme nicht, konzentrierte Kochsalzlösung verursachte beim Erhitzen Abscheidung brauner Flocken. Das gleiche Verhalten zeigten Chlorcalcium- und Natriumphosphatlösung.

Bei dem vorigen Präparate musste die Oxydation zu Superoxyd in stark verdünnter Lösung vorgenommen werden, da in konzentrierter Lösung sofort Gelbildung eintritt. Fügt man jedoch bei der Oxydation Natronlauge zu, so erfolgt auch in konzentrierter Lösung nicht die geringste Abscheidung. Es wurde so ein Präparat erhalten, welches schwarze, glänzende Blättchen darstellte, die sich in Wasser leicht lösten.

0,5476 Substanz: 0,0456 Mn_3O_4
0,066 Na_2SO_4.

Gefunden: 6 % Mn, 3,91 % Na.

Zur Darstellung von höherprozentigem Mangansuperoxydhydrat mit protalbinsaurem Natrium wurde zunächst nach der vorigen Methode eine Lösung von colloidalem Mangansuperoxyd dargestellt. Diese Lösung wurde mit verdünnter Essigsäure gefällt, die Fällung auf ein Filter gebracht, gut ausgewaschen

und auf Zusatz von wenig Natronlauge in Lösung gebracht. Die entstandene schwarzbraune Lösung wurde dialysiert, auf dem Wasserbade eingeengt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ich erhielt so ein Präparat, welches sich in Wasser löste, jedoch war der Mangangehalt desselben nicht erhöht worden.

0,3006 Substanz: 0,0234 Mn_3O_4
0,0316 Na_2SO_4.
Gefunden: 5,61 % Mn, 3,41 % Na.

Darstellung von colloidalem Mangansuperoxydhydrat mit lysalbinsaurem Natrium.

3 gr lysalbinsaures Natrium wurden in wenig Wasser gelöst, die berechnete Menge Mangansulfat zugegeben und mit Wasser auf das Volumen eines Liters Lösung verdünnt. Auf Zusatz einer Natriumsuperoxydlösung färbte sich die Flüssigkeit bald schwarz, gleichzeitig trat starkes Aufschäumen ein. Auch hier blieb das Superoxyd vollständig in Lösung. Die Lösung wurde nun der Dialyse gegen Wasser unterworfen, während derselben war im Aussenwasser kein Mangan nachweisbar. Darauf wurde auf dem Wasserbade eingeengt und im Vakuum getrocknet. Es resultierten schwarze, glänzende Blättchen, die sich in Wasser leicht lösten.

Die Ausbeute betrug 2,7 gr.
0,4316 Substanz: 0,0641 Mn_3O_4
0,02 Na_2SO_4.
Gefunden: 10,7 % Mn.
1,5 % Na.

Die 0,5prozentige Lösung des Präparates gab mit Salzsäure keine Fällung. Chlornatriumlösung war

in der Kälte und Wärme wirkungslos, konzentrierte Chlornatriumlösung schied beim Erhitzen braune Flocken ab. Chlorcalcium- und Natriumphosphatlösung veränderten die Lösung in der Kälte nicht, beim Erhitzen erfolgte Abscheidung brauner Flocken.

Bei einem Versuche, die Oxydation mittels Natriumsuperoxyd in konzentrierter Lösung auszuführen, trat sofort vollständige Gelbildung ein. Das Gel wurde abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet, wobei es als eine körnige, schwarze Masse zurückblieb.

0,2442 Substanz: 0,1518 Mn_3O_4
0,0246 Na_2SO_4.

Gefunden: 44,8 % Mn, 3,26 % Na.

Gleichfalls schlug ein Versuch, die Oxydation zu Superoxyd durch eine Natriumhypochloritlösung zu bewirken, bei einem Präparate mit lysalbinsaurem Natrium fehl, es trat vollständige Abscheidung ein, die auch nach Entfernung der anorganischen Salze durch Dialyse vollkommen unlöslich blieb.

Zur Darstellung eines höherprozentigen Präparates mit lysalbinsaurem Natrium wurde zunächst eine Lösung von colloidalem Mangansuperoxydhydrat hergestellt. Diese Lösung wurde mit verdünnter Essigsäure gefällt, die entstandene Fällung auf einem Filter ausgewaschen und durch Zusatz von Natronlauge gelöst. Die Lösung wurde dialysiert, auf dem Wasserbade eingeengt und im Vakuum getrocknet. Es hinterblieben schwarze, glänzende Blättchen, die in Wasser, selbst auf Zusatz von Natronlauge vollkommen unlöslich waren.

0,176 Substanz: 0,0394 Mn_3O_4
0,043 Na_2SO_4,

Gefunden: 16,5 % Mn, 7,92 % Na.

Die Lösungen der vorstehend beschriebenen colloidalen Manganverbindungen zeigten nur sehr geringe katalytische Wirkungen auf Wasserstoffsuperoxyd, so dass es sich nicht lohnte, genauere Versuche mit denselben anzustellen.

Versuche, die Oxydationsstufe der Manganoxyde genau zu bestimmen, gelangen wegen der Anwesenheit der organischen Substanz nicht. Die Reduktion im Wasserstoffstrom konnte nur bei einer Temperatur von 100° vorgenommen werden, doch hierbei wurden die Präparate gar nicht verändert.

Auch die jodometrische Bestimmung nach Bunsen führte zu keinem Resultat, da das entsprechende Chlor sofort mit der organischen Substanz in Reaktion trat, und daher nur geringe Spuren von Jod ausgeschieden wurden.

Darstellung von colloidalem Mangansulfid mit protalbinsaurem Natrium.

Zu einer Lösung von 3 gr protalbinsaurem Natrium wurde die berechnete Menge Mangansulfat und Natronlauge zugegeben. Die Lösung wurde an der Luft braun, durch kurzes Einleiten von Schwefelwasserstoff nahm sie jedoch bald die fleischrote Farbe des des Mangansulfids an. Die Flüssigkeit wurde nun der Dialyse gegen Wasser unterworfen, wobei die Farbe der Lösung etwas dunkler wurde. Während der Dialyse hatte sich ein geringer Teil des Colloids abgeschieden, derselbe löste sich auf Zusatz einiger Tropfen Natriumcarbonatlösung fast vollständig. Der filtrierte Dialysatorinhalt wurde auf dem Wasserbade bei 70° eingedampft und im evacuierten Exsiccator zur Trockene gebracht. Das Präparat stellte dunkel-

braune, glänzende Blättchen dar, die sich in Wasser leicht zu einer hellbraunen Flüssigkeit lösten. Ausbeute 2,4 gr. Das Präparat enthielt, wie sich bei der Analyse herausstellte, neben Mangansulfid noch geringe Mengen colloidalen Schwefel. Für die Analyse wurde die betreffende Substanzmenge im Kjeldahlkolben zunächst in der Kälte mit konzentrierter Salpetersäure behandelt, darauf auf dem Wasserbade längere Zeit erhitzt, hierbei wurde der Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert. Zur völligen Zerstörung der organischen Substanz wurde noch mehrere Male mit Salpetersäure bis zur Trockene eingedampft und darauf mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen. In dieser Lösung wurde die Schwefelsäure als Baryumsulfat gefällt und zur Wägung gebracht. Um Mangan und Natrium zu bestimmen, wurde das Präparat im Tiegel vorsichtig verkohlt, das Alkali mit Wasser extrahiert und als Sulfat gewogen. Der Rückstand wurde durch starkes Glühen von der Kohle befreit, hierbei ging das Mangan in Oxyduloxyd über und wurde als solches gewogen.

0,394 Substanz: 0,0748 $BaSO_4$
0,4216 Substanz: 0,022 Mn_3O_4
0,0352 Na_2SO_4.

Gefunden: 3,76 % Mn, 2,607 % S, 2,7 % Na.

Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure zu der 0,5prozentigen Lösung des Präparates erfolgte Zersetzung desselben. Zusatz des vierfachen Volumens Kochsalzlösung veränderte die Lösung in der Kälte und Wärme nicht, durch konzentrierte Kochsalzlösung wurden beim Erhitzen weisse Flocken abgeschieden. Chlorcalciumlösung zeigte dieselbe Wirkung, dagegen

erfolgte uuf Zusatz von Natriumphosphatlösung keine Veränderung.

Darstellung von colloidalem Mangansulfid mit lysalbinsaurem Natrium.

3 gr lysalbinsaures Natrium wurde in Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Mangansulfat versetzt. Nach Zusatz von Natronlauge wurde kurze Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet, auch hier ging die braune Farbe der Lösung bald in fleischrot über. Bei der darauffolgenden Dialyse wurde die Farbe der Lösung nicht verändert, es hatte sich jedoch ein geringer Teil abgeschieden, der sich auf Zusatz einiger Tropfen Natriumcarbonatlösung leicht löste. Nach dem Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade und Trocknen im Vakuum erhielt ich das Präparat als hellbraune Blättchen, die sich in Wasser leicht lösten. Auch dieses Präparat enthielt geringe Mengen colloidalen Schwefel.

Die Ausbeute betrug 2,2 gr.

0,3863 Substanz: 0,148 $BaSO_4$
0,3008 Substanz: 0,0314 Mn_3O_4
0,0344 Na_2SO_4.

Gefunden: 7,52 % Mn, 5,31 % S.
3,71 % Na.

Die 0,5 prozentige Lösung wurde durch Salzsäure zersetzt. 10 prozentige und konzentrierte Kochsalzlösung waren in der Kälte und Wärme völlig wirkungslos, dagegen bewirkten Chlorcalcium- und Natriumphosphatlösung beim Erhitzen Abscheidung feiner Flocken.

Die beiden zuletzt beschriebenen Präparate waren nach halbjähriger Aufbewahrung in Wasser noch vollkommen löslich. Die Lösungen waren im auffallenden Licht milchichbräunlich, im durchfallenden gelbbräunlich mit einem Stich ins Rote.

Colloidale Kupferverbindungen.

Darstellung von colloidalem Ferrocyankupfer mit protalbinsaurem Natrium.

3 gr protalbinsaures Natrium wurden in 30 gr Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Kupfersulfat in wässeriger Lösung versetzt. Es entstand ein hellgrüner Niederschlag von protalbinsaurem Kupfer, der sich auf Zusatz von Ferrocyankaliumlösung löste. Die klare, kirschrote Lösung enthielt colloidales Ferrocyankupfer. Dasselbe wurde sofort durch verdünnte Essigsäure gefällt auf ein Filter gebracht und tüchtig ausgewaschen. Darauf wurde der Niederschlag mit Wasser angeschlemmt und durch Natriumbicarbonat in Lösung gebracht. Die dunkelrote Lösung wurde nun der Dialyse gegen Wasser unterworfen, während derselben wurde das Aussenwasser auf die Anwesenheit von Kupfer untersucht, jedoch ohne Erfolg, es war also sämtliches protalbinsaure Kupfer in colloidales Ferrocyankupfer übergeführt worden. Die Lösung wurde daraufhin auf dem Wasserbade eingeengt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ich erhielt so dunkelbraune glänzende Lamellen, die sich leicht in Wasser mit hellkirschroter Farbe lösten.

Die Ausbeute betrug 3 gr.

Für die Analyse wurde die betreffende Substanzmenge im Kjedahlkolben durch conc. Schwefelsäure, der etwas rauchende Schwefelsäure zugesetzt war, zerstört. Das Kupfer wurde durch Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt, durch Glühen an der Luft in Oxyd übergeführt und als solches gewogen. Im Filtrat von Kupfersulfidniederschlag wurde das Eisen, nachdem dasselbe vorher in die Oxydform übergeführt worden war, durch Ammoniak als Hydroxyd gefällt. Durch Glühen an der Luft wurde es in Oxyd übergeführt und als solches zur Wägung gebracht.

Zur Bestimmung der Alkalien wurde die Substanz im Tiegel vorsichtig verkohlt und mit Wasser ausgelaugt. In dieser Lösung wurde Kalium und Natrium nach der indirekten Methode bestimmt.

0,5132 Substanz: 0,026 CuO
0,0222 Fe_2O_3
0,439 Substanz: 0,0117 K_2SO_4
0,0337 Na_2SO_4.
Gefunden: 4,048 % Cn, 3,029 % Fe.
1,197 % K, 2,49 % Na.

Aus der Analyse ist ersichtlich, dass dem dargestellten Ferrocyankupfer nicht die normale Formel Cu_2FeCy_6 zukommt, sondern dass in demselben das Kupfer teilweise durch die Alkalien ersetzt ist. Dasselbe gilt auch von dem folgenden Präparat.

Die 0,4prozentige Lösung des Präparates zeigte folgendes Verhalten gegen Elektrolyte. Verdünnte Salzsäure bewirkte Abscheidung rotbrauner Flocken, die sich auf Zusatz von Natriumbicarbonatlösung wieder lösten. Die Fällung und Lösung wurde noch viermal wiederholt, ohne dass Gelbildung eintrat.

10prozentige Kochsalzlösung veränderte die Lösung in der Kälte nicht, beim Kochen trat hellere Färbung ein. Conc. Kochsalzlösung rief beim Erwärmen Abscheidung rotbrauner Flocken hervor. Auf Zusatz von 10prozentiger Chlorcalciumlösung nahm die Lösung eine hellere Farbe an, beim Erhitzen schieden sich violettblaue Flocken ab. 10prozentige Natriumphosphatlösung zersetzte die Lösung beim Erhitzen.

Darstellung von colloidalem Ferrocyankupfer mit lysalbinsaurem Natrium.

Eine Lösung von 3 gr lysalbinsaurem Natrium in Wasser wurde mit der berechneten Menge Kupfersulfat in wässeriger Lösung versetzt. Hierbei entstand ein grüner Niederschlag von lysalbinsaurem Kupfer, der sich auf Zusatz von Ferrocyankaliumlösung leicht zu einer kirschroten Flüssigkeit löste.

Dieselbe enthielt das Ferrocyankupfer colloidal gelöst. Die Lösung wurde mit verdünnter Essigsäure gefällt, und die entstandene Fällung nach mehrmaligem Auswaschen durch Natriumcarbonat gelöst. Die dunkelrote Lösung wurde dialysiert, auf dem Wasserbade eingedampft und schliesslich über Schwefelsäure getrocknet. Während der Dialyse liess sich im Aussenwasser kein Kupfer nachweisen. Es hinterblieben glänzende Lamellen, die sich in Wasser mit dunkelkirschroter Farbe lösten.

Die Ausbeute betrug 2,9 gr.

0,3482 Substanz: 0,0522 CuO
0,0442 Fe_2O_3
0,3983 Substanz: 0,0429 K_2SO_4
0,0437 Na_2SO_4.

Gefunden: 11,97 % Cu, 8,88 % Fe.
4,838 % K, 3,559 % Na.

In der 0,4prozentigen Lösung des Präparates verursachte Salzsäure Fällung rotbrauner Flocken, die sich auf Zusatz von Natriumbicarbonatlösung wieder löste. Auch hier konnte die Fällung und Lösung viermal wiederholt werden, ohne dass Coagulation eintrat. 10prozentige Kochsalzlösung bewirkte erst beim Kochen der Lösung Abscheidung rotbrauner Flocken, conc. Kochsalzlösung dagegen schon in der Kälte. 10prozentige Chlorcalciumlösung zersetzte die Lösung bereits in der Kälte, 10prozentige Natriumphosphatlösung beim Erhitzen.

II. Ueber die chemische Natur des Ferratin.

Theoretischer Teil.

Das Vorkommen von Eisen als integrierender Bestandteil des Blutfarbstoffs ist seit langer Zeit bekannt. Dass auch in den Nahrungsmitteln eigenartige Eisenverbindungen vorkommen, in welchen das Eisen mit Eiweissstoffen in einer Art »organischer Bindung« vereinigt ist, wurde von Bunge[1]) nachgewiesen. Er stellte diese Eisenverbindung aus dem Dotter der Hühnereier dar und nannte sie Hämatogen. Dasselbe unterscheidet sich von den gewöhnlichen Eisensalzen dadurch, dass seine ammoniakalische Lösung nach Zusatz von Schwefelammonium nicht unmittelbar, sondern erst nach einiger Zeit durch Bildung von Schwefeleisen eine dunkle Färbung annimmt, die allmählich in tiefes Schwarz übergeht. Bei der Bebrütung der Vogeleier liefert das Hämatogen das für die Blutbildung notwendige Eisen, man darf daher annehmen, dass es die gleiche Rolle im ausgebildeten tierischen Organismus spielt, wenn es demselben mit den Nahrungsmitteln zugeführt wird. Eine Anwendung des Hämatogen als Arzneimittel war gänzlich ausgeschlossen, da es sich nicht in den erforderlichen Mengen gewinnen lässt, zumal der Prozentgehalt desselben an Eisen nur 0,29 betrug.

---

1) Zeitschr. f. physiolog. Chem. Bd. 9, S. 49.

Da es auch weiterhin aussichtslos erschien, das Hämatogen oder ähnliche, ihm gleichwertige Eisenverbindungen in grösserer Menge aus andern tierischen oder pflanzlichen Produkten zu gewinnen, so wurden von Marfori[1]) Versuche über die künstliche Darstellung einer solchen Verbindung angestellt.

Die für die Beurteilung dieser eigenartigen Eisenpräparate als Nahrungs- und Arzneimittel massgebenden Gesichtspunkte sind von Schmiedeberg[2]) näher geschildert worden.

Erhitzt man tierische oder pflanzliche Eiweissstoffe mit Alkalien bis zur Siedetemperatur, so tritt keine Gerinnung ein, sondern es entstehen sogenannte Alkalialbuminate. Auf Zusatz von Säuren zu den Lösungen der letzteren wird eine eigenartige Eiweisssubstanz ausgefällt, die einen ausgesprochenen sauren Charakter hat und deshalb von Schmiedeberg Albuminsäure genannt wurde. Die Säure verbindet sich mit Basen zu löslichen und unlöslichen albuminsauren Salzen. Wenn man eine möglichst neutrale Lösung von albuminsaurem Kali mit einem neutralen Eisenoxydsalze versetzt, so entsteht ein Niederschlag, der aus albuminsaurem Eisenoxyd besteht. Letzteres löst sich in Alkalien zu Doppelverbindungen auf, in denen Schwefelammonium sofort eine intensive Schwarzfärbung hervorbringt. Erhitzt man dagegen die alkalischen Lösungen des albuminsauren Eisenoxydes einige Zeit, so nimmt die Flüssigkeit allmählich eine tiefbraune Färbung an und verändert zuletzt auf Zusatz einer sehr verdünnten Schwefelammoniumlösung

1) Archiv für experim. Pathol. und Pharmakol. B. 29, 212.
2) Archiv für experim. Pathol. und Pharmakol. Bd. 33.

nicht mehr unmittelbar ihre Farbe. Erst allmählich tritt eine Schwarzfärbung der Lösung ein, die vor dem Erhitzen der Lösung des albuminsauren Eisenoxydes sofort eintrat. Diese neue Verbindung lässt sich aus ihren Lösungen durch verdünnte Säuren in Form einer braunen, feinflockigen Masse ausfällen, die sich in Alkalien sehr leicht wieder auflöst. Diese Verbindung wird von Schmiedeberg Ferrialbuminsäure genannt, sie unterscheidet sich also von dem albuminsauren Eisenoxyde durch das angeführte Verhalten gegen Schwefelammonium. Das Eisen soll sich in ihr in organischer Bindung befinden, das Schwefelammonium wirkt also zuerst zersetzend, und dann entsteht erst Schwefeleisen. Versetzt man die Lösungen der Ferrialbuminsäure mit einem grösseren Ueberschuss von Kali- oder Natronlauge und erhitzt zum Sieden, so scheidet sich eine braune, flockige Masse ab, während die überstehende Flüssigkeit eine hellere Färbung annimmt. Dieselbe enthält eine reichliche Menge Albuminsäure und nur wenig Eisen, dagegen enthält die flockige Abscheidung in getrocknetem Zusande 30 bis 40 % Eisen.

Eisenverbindungen, die das gleiche Verhalten wie die Ferrialbuminsäure gegen Schwefelammonium zeigten, entstehen beim Erhitzen von zahlreichen organischen Substanzen mit Eisen in alkalischer Lösung. Nach Schmiedeberg scheint es darauf anzukommen, dass die Substanzen Hydroxyle enthalten und beim Erhitzen mit Alkalien nicht zersetzt werden. Von solchen Verbindungen sind besonders die Weinsäure, Citronensäure und das Glycerin zu nennen.

Ein weiteres physiologisches Interesse zeigten diese Verbindungen jedoch nicht. Dagegen fragte es

sich, ob der vorstehend beschriebenen Ferrialbuminsäure eine physiologische Bedeutung beizulegen ist, und ob sie praktisch als Nahrungs- und Arzneimittel eine Berückstigung beanspruchen konnte. Um die Frage zu beantworten, wurden die in unseren Nahrungsmitteln vorkommenden Eisenverbindungen einer näheren Untersuchung unterzogen. Marfori[1]) versuchte es zunächst, eine solche Eisenverbindung aus der Leber darzustellen. Er erhielt auch ein Präparat, das in seinem Verhalten im Wesentlichen mit der Ferrialbuminsäure übereinstimmt, doch wechselte das Aussehen derselben bei jeder Darstellung, bald war es mehr oder weniger rein braun, bald graubraun oder auch wohl ganz grau gefärbt. Dagegen gelang es Schmiedeberg, aus Schweinslebern ein Präparat von einheitlichem Aussehen zu erhalten. Die Substanz war eine helleisenoxydbraune Masse, die im Durchschnitt 6 % Eisen enthielt und sich in Alkalien leicht zu einer klaren, braunen Flüssigkeit löste. Letztere ist gegen Schwefelammonium so resistent wie die Ferrialbuminsäurelösungen. Schmiedeberg bezeichnete die in den tierischen Organen enthaltene Ferrialbuminsäure als Ferratin. Die physiologische und therapeutische Bedeutung des Ferratins beruht darauf, dass es nach der Aufnahme in den Organismus unmittelbar verwertbar ist, während die übrigen Eisenverbindungen im Organismus erst in diese Form übergeführt werden müssen. Auf die Versuche, die in dieser Hinsicht ausgeführt wurden, will ich hier nicht näher eingehen. Nach denselben ist Ferratin die Eisenverbindung, die wir unter gewöhnlichen Verhältnissen mit den Nahrungsmitteln aufnehmen, die

1) Archiv für experim. Pathologie und Pharmakol. Bd. 33.

dann im Darmkanal anscheinend unter verschiedenen Bedingungen mehr oder weniger rasch absorbiert wird und das zur Blutbildung notwendige Eisen liefert. Die Darstellung des Ferratin aus Schweinslebern konnte jedoch für die praktische Anwendung als Arzneimittel nicht in Betracht kommen, denn einerseits war die Ausbeute zu gering, andererseits war die Herstellung zu kostspielig. Es kam deshalb vor allen Dingen darauf an, ein künstliches Ferratin herzustellen, das die gleiche Beschaffenheit wie das natürliche hatte. Nach längeren Bemühungen ist es nun der Firma C. F. Böhringer & Söhne[1]) gelungen, das Ferratin auch im Grossen in der erforderlichen Reinheit und von einer mit dem Leberferratin übereinstimmenden Beschaffenheit zu gewinnen. Dasselbe wurde nach dem Verfahren des D.R.P. 72 168 dargestellt, indem man Eiweiss in kaltem, destillirten Wasser löst und gelöste weinsaure Alkali- und Eisensalze, sowie Natronlauge hinzugefügt und längere Zeit erwärmt. Nach dem Erkalten versetzt man die Lösung mit 25prozentiger Weinsäure, wodurch das gebildete Eisenalbuminderivat, getrennt von fremden Salzen, ausfällt. Das zu meinen Versuchen verwandte Präparat war die Natriumverbindung des Ferratins, wie sie von Böhringer in den Handel gebracht wird, dieselbe enthielt 5,8 % Eisen und 3,5 % Natrium. Es wurden nun vergleichende Versuche zwischen dem Ferratin und einem von mir mittels protalbinsaurem Natrium dargestellten colloidalen Ferrihydroxyd angestellt, die Aufschluss über die Natur des im Ferratin enthaltenen Eisens geben sollten. Dieselben führten zu dem Ergebnis, dass das Ferratin identisch mit dem eben er-

1) Berichte 27, 149.

wähnten colloidalen Ferrihydroxyd ist, es ist also im Ferratin das Eisen nicht in organischer Bindung, sondern als colloidales Ferrihydroxyd vorhanden, bedingt durch die schützende Wirkung eines Eiweissspaltungsproduktes. Es beruhen daher auch die von Schmiedeberg näher geschilderten physiologischen Wirkungen des Ferratins einzig und allein auf der colloidalen Beschaffenheit des in demselben enthaltenen Eisens. Die vorher angeführte Eigenschaft der Ferrialbuminsäure, mit einem Ueberschuss von Alkali zum Sieden erhitzt, eine flockige Masse abzuscheiden, beruht auf der Gelbildung des vorher colloidal gelöst gewesenen Eisens. Das Gel bildet hier eine Adsorptions-Verbindung der organischen Substanz mit dem abgeschiedenen Eisenhydroxyd.

Experimenteller Teil.

Zur Bestimmung des Eisens und Natriums im Ferratin wurde die betreffende Substanzmenge im Tiegel vorsichtig verkohlt, das Natrium mit Wasser ausgelaugt und es als Sulfat gewogen. Im Rückstande wurde das Eisen durch Salzsäure gelöst, durch Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure in die Oxydform übergeführt und durch Ammoniak als Hydroxyd gefällt. Beim Glühen an der Luft ging es in Oxyd über und wurde als solches zur Wägung gebracht.

0,4508 Substanz: 0,0374 F_2O_3
0,0486 Na_2SO_4.

Gefunden: 5,8 % Fe
3,5 % Na.

Die Lösungen des Ferratins und colloidalen Ferrihydroxyds zeigten die gleiche dunkelrotbraune Farbe. Dieselben wurden der Dialyse gegen Wasser unterworfen, während derselben liess sich bei beiden Präparaten im Aussenwasser kein Eisen nachweisen. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelammoniumlösung zu der Ferratinlösung trat sofort Schwarzfärbung der Lösung ein, dagegen trat dieselbe bei der colloidalen Eisenhydroxydlösung erst allmählich ein. Verdünnt man die Schwefelammoniumlösung noch weiter, so tritt bei beiden Lösungen erst ganz allmählich eine Veränderung der Farbe ein, aber immerhin zeigte sich auch hier die Eisenhydroxydlösung beständiger als die Ferratinlösung. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure zu der Ferratinlösung erfolgte Abscheidung

lotbrauner Flocken, die sich wieder in Natrolauge rösten. Die Fällung und Lösung konnte mehrere Male wiederholt werden, ohne dass das Präparat unlöslich wurde. 10 prozentige Kochsalzlösung veränderte die Lösung in der Kälte nicht, beim Kochen der Lösung wurden rotbraune Flocken abgeschieden. Konzentrierte Kochsalzlösung verursachte schon in der Kälte Abscheidung eines feinflockigen Niederschlages, 10%ige Chlorcalciumlösung trübte die Lösung in der Kälte, bei schwachem Erwärmen erfolgt Ausflockung. 10 prozentige Natriumphosphatlösung war in der Kälte und Wärme wirkungslos. Das Verhalten der mittels protalbin- und lysalbinsaurem Natrium dargestellten colloidalen Eisenhydroxyde gegen Elektrolyte ist bereits im ersten Teil dieser Arbeit näher geschildert worden. Vergleicht man dasselbe mit dem soeben angeführten Verhalten der Ferratinlösung, so zeigt sich, dass sich die mit protalbinsaurem Natrium kombinierte colloidale Eisenhydroxydlösung etwas beständiger, die mit lysalbinsaurem Natrium kombinierte dagegen weniger beständig gegen Elektrolyte erweist als die Ferratinlösung. Hieraus lässt sich schliessen, dass das Ferratin neben Protalbinsäure wahrscheinlich auch etwas Lysalbinsäure enthält.

Der Uebersicht halber stelle ich die weiteren Untersuchungen der beiden Präparate getrennt nebeneinander.

Ferratinuntersuchung.

Zunächst wurde versucht, aus der Ferratinlösung, die circa 10 g des Präparates enthielt, das Eisen abzuscheiden. Zu diesem Zwecke wurde die Lösung mit Wasser auf das Volumen von zwei Liter verdünnt

und Schwefelwasserstoff eingeleitet, wobei die Lösung sofort eine tiefschwarze Farbe annahm. Das Einleiten von Schwefelwasserstoff wurde in der Siedehitze drei Tage lang durchgeführt, erst nach dieser Zeit hatte sich das gebildete Schwefeleisen vollständig, d. h. mit Ausnahme minimaler Spuren, die colloidal gelöst blieben, abgeschieden. Der Niederschlag wurde auf ein Filter gebracht, mehrmals mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen und schliesslich im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Es hinterblieb eine schwarzbraune, körnige Masse, die sich in feuchtem Zustande sehr leicht an der Luft oxydirte.

Das ausgefällte Eisensulfid enthielt neben grösseren Mengen organischer Substanz noch colloidalen Schwefel beigemengt, der durch Oxydation des Schwefelwasserstoffs entstanden war. Auch hier bildet die organische Substanz eine Absorptionsverbindung mit dem Eisensulfid, eine Trennung derselben von dem Letzteren ist, ohne sie zu zerstören, nicht möglich.

Für die Analyse wurde die betreffende Substanzmenge bei 100° im Vakuum getrocknet und darauf im Kjeldahlkolben zunächst in der Kälte mit conz. Salpetersäure behandelt. Darauf wurde auf dem Wasserbade längere Zeit erhitzt, hierbei wurde sämtlicher Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert. Zur völligen Zerstörung der organischen Substanz wurde auf dem Wasserbade noch mehrere Male mit Salpetersäure bis zur Trockene eingedampft. Alsdann wurde mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, und in dieser Lösung die Schwefelsäure als Bariumsulfat gefällt und gewogen. Im Filtrat von Bariumsulfatniederschlag wurde das Eisen nach Entfernung des Baryums

durch Ammoniak als Hydroxyd gefällt, durch Glühen in Oxyd übergeführt und als solches gewogen.

0,3234 Substanz: 0,0352 Fe_2O_3
0,4746 $BaSO_4$

Gefunden: 7,615% Fe,
20,15% S.

Nach der Formel FeS entsprechen den 7,615% Fe 4,36% S. Aus der Analyse ist daher ersichtlich, dass der Niederschlag nicht aus reinem Ferrosulfid besteht, sondern dass derselbe massenhaft Schwefel beigemengt enthält. Der Schwefel ist durch Oxydation des Schwefelwasserstoffs, veranlasst durch das lange Einleiten desselben in der Siedehitze, entstanden. Das Filtrat vom Eisensulfidniederschlag wurde auf dem Wasserbad zur Trockene gebracht, es blieben hierbei graue, glänzende Blättchen zurück, die sich in Wasser leicht lösten. Die graubraune Lösung derselben wurde durch verdünnte Essigsäure gefällt, bei weiterem Zusatz von Essigsäure tritt teilweise Lösung ein. Verdünnte Salzsäure ruft gleichfalls eine Fällung hervor, die im Ueberschuss von Salzsäure grösstenteils löslich ist. Ferner zeigte die Lösung die Biuretreaktion. Das Eiweissspaltungsprodukt ist hier als Natriumverbindung vorhanden, zur Entfernung des Natriums und der Spuren des nicht durch Schwefelwasserstoffs gefällten Eisens wurde ein Teil der Substanz in Wasser gelöst, mit verdünnter Essigsäure versetzt und der Dialyse gegen Wasser unterworfen. Die auf dem Dialysator zurückbleibende Substanz wurde in evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, sie blieb hierbei als graue, körnige Masse zurück. Für die Analyse wurde dieselbe pulverisiert und bei 100° im Vakuum getrocknet.

Es gaben:

I.

0,2009 g = 0,377 CO_2
0,2009 g = 0,1707 H_2O
0,124 g = 17 cm N bei 717 B, 17° T.
Gefunden: 51,2 % C.
6,0 % H
15,22 % N.

II.

0,2748 g = 0,5206 CO_2
0,2748 g = 0,1644 H_2O
0,1064 g = 13 cm N bei 734 B, 14° T.
Gefunden: 51,66 % C
6,692 % H
14,0 % N.

Ein weiterer Versuch, das Eisen im Ferratin durch Zusatz von Salzsäure und nachfolgende Dialyse zu entfernen, führte gleichfalls zum Ziel. Die Lösung des Ferratin wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt und unter wiederholtem Zusatz von Salzsäure solange der Dialyse gegen Wasser unterworfen, bis der Dialysatorinhalt keine deutliche Reaktion mehr auf Eisen gab. Erst nach ungefähr vier Wochen war die Dialyse beendet, während derselben war der grösste Teil der auf dem Dialysator zuerst abgeschiedenen Substanz in Lösung gegangen. Der Dialysatorinhalt wurde darauf auf dem Wasserbade eingeengt und schliesslich im Vakuum getrocknet. Es blieben dunkelbraune Lamellen zurück, die sich in Wasser nur wenig lösten. Erst auf Zusatz von wenig Natronlauge trat beim Erwärmen Lösung ein. Die Lösung gab die Biuretreaktion. Auf Zusatz von verdünnter Essigsäure er-

folgte weisse, grossflockige Fällung, die sich in grossem Ueberschuss wieder löste. In dieser Lösung verursachte Salzsäure abermals Fällung, die ihrerseits durch grossen Ueberschuss nur wenig gelöst wurde. Auf direkten Zusatz von Salzsäure entstand starke Fällung, im Ueberschuss nur teilweise löslich. Die Substanz enthielt noch 0,6% Eisen, die sich durch Dialyse nicht entfernen liessen, ferner enthielt sie geringe Mengen Chlor, welches nach Carius bestimmt wurde. Für die Analyse wurde die Substanz pulverisiert und bei 100° im Vakuum getrocknet.

Es gaben:

0,3104 g = 0,5922 CO_2
0,3104 g = 0,1922 H_2O
0,1404 g = 18 ccm N bei 738 B, 25°
0,2828 g = 0,0044 AgCl.

Gefunden: 52,03% C
6,92% H
14,66% N
0,38% Cl.

Wie bereits erwähnt, enthält die Substanz geringe Mengen Eisen und Chlor, die jedoch für das Resultat der Analyse nicht von Bedeutung sind.

Untersuchung des mit protalbinsaurem Natrium kombinirten colloidalen Eisenhydroxyds.

In der gleichen Weise wie bei Ferratin wurde aus der Lösung des Eisenhydroxyds das Eisen durch Schwefelwasserstoff gefällt, auch hier enthielt der Niederschlag neben organischer Substanz noch Schwefel in grösserer Menge beigemengt, derselbe ist während des Einleitens von Schwefelwasserstoff durch Oxydation

des Letzteren gebildet worden. Der Niederschlag bildete nach dem Trocknen im Vakuum eine braune Masse, die sich in feuchtem Zustande sehr leicht an der Luft oxydierte.

Die Analyse wurde analog der des Ferratins ausgeführt:

0,2928 Substanz: 0,0258 Fe_2O_3
0,2906 $BaSO_4$.
Gefunden; 6,17 % Fe
13,62 % S.

Das Filtrat des Eisensulfidniederschlags wurde auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, es resultierten graue Blättchen, die sich in Wasser mit graubrauner Farbe lösten. Die Lösung zeigte die Biuretreaktion. Auf Zusatz von verdünnter Essigsäure entstand eine Fällung, die sich im Ueberschuss von Essigsäure sehr wenig löste. Verdünnte Sälzsäure rief Fällung hervor, die in einen Ueberschuss von Salzsäure teilweise löslich war.

Das Eiweisspaltungsprodukt ist als Natriumverbindung vorhanden, zur Entfernung des Alkalis und der Spuren von Eisen wurde ein Teil des Präparates in Wasser gelöst, mit verdünnter Essigsäure versetzt und dialysiert. Die auf dem Dialysator zurückbleibende Substanz bildete nach dem Trocknen eine graue, körnige Masse, für die Analyse wurde dieselbe pulverisiert und bei 100° im Vakuum getrocknet.

Es gaben:

0,187 g = 0,348 CO_2
0,187 g = 0,1066 H_2O
0,0857 g = 12 ccm N bei 730 B, 17° T.

Gefunden: 50,8 % C
6,377 % H
15,83 % N.

Weiter gelang es auch, das Eisen durch Zusatz von Salzsäure und nachfolgender Dialyse zu entfernen.

Die Lösung des colloidalen Eisenhydroxyd wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt und unter wiederholtem Zusatz von Salzsäure so lange der Dialyse gegen Wasser unterworfen, bis der Dialysatorinhalt keine deutliche Reaktion mehr auf Eisen gab. Nach ungefähr zehn Tagen war die Dialyse beendet, während derselben hatte sich der grösste Teil der auf dem Dialysator zuerst abgeschiedenen Substanz gelöst. Der Dialysatorinhalt wurde darauf im evacuierten Exsiccator zur Trockne gebracht, es hinterblieben gelbbräunliche Lamellen, die sich in Wasser lösten. Die Lösung gab die Biuretreaktion. Auf Zusatz von verdünnter Essigsäure entstand keine Fällung, ein Zusatz von verdünnter Salzsäure bewirkte Fällung, wahrscheinlich in Form eines salzsauren Salzes, die Fällung war in einem Ueberschuss von Salzsäure teilweise löslich. Die Substanz enthielt noch geringe Mengen Eisen, ungefähr, 0,2 %, die sich durch Dialyse nicht entfernen liessen, ferner enthielt sie Chlor, welches nach Carius bestimmt wurde. Für die Analyse wurde die Substanz pulverisiert und bei 100° im Vakuum getrocknet.

Es gaben:

0,3566 g = 0,6542 CO_2
0,3566 g = 0,2098 H_2O
0,2356 g = 31 ccm N bei 746 B, 17,5° T.
0,376 g = 0,0688 AgCl.

Gefunden: 50,04 % C
6,58 % H
15,2 % N.
4,524 % Cl.

Wie aus der Analyse ersichtlich, enthält die Substanz Chlor, es liegt wahrscheinlich eine salzsaure Verbindung des Eiweissspaltungsproduktes vor. Es wurde daher die Analyse auf die salzsäurefreie Substanz umgerechnet, hierbei gestaltete sich das Resultat der Analyse folgendermassen:

Gefunden: 52,48 % C
6,9 % H
15,91 % N.

In der Einleitung zu dem ersten Teil dieser Arbeit ist bereits darauf hingewiesen worden, dass Paal[1]) in seinen Mitteilungen über colloidales Silberoxyd mit Sicherheit festgestellt hat, dass beim Auflösen von Lysalbin- und protalbinsaurem Silber in Kali- oder Natronlauge Silberoxyd beziehungsw. Silberhydroxyd entsteht, welches aber infolge einer spezifischen Wirkung des regenerierten protalbin- resp. lysalbin sauren Alkalis nicht ausgefällt wird, sondern colloidal gelöst bleibt. Völlig analog verhalten sich auch die Quecksilbersalze[2]) der Protalbin- und Lysalbinsäure, welche ebenfalls mit Kali- oder Natronlauge colloidales Quecksilberoxyd bilden. Der Schluss erscheint vollkommen gerechtfertigt, dass alle Schwermetallsalze der Protalbin- und Lysalbinsäure, sofern die Hydroxyde der betreffenden Schwermetalle in fixen, ätzenden Alkalien unlöslich sind, das gleiche Verhalten zeigen, also in colloidale Hydroxyde übergehen würden; für

1) Berichte 35, 2206.
2) Berichte 35, 2219.

die protalbin- und lysalbinsauren Eisen- und Manganverbindungen geht es aus den im ersten Teil beschriebenen Versuchen mit Sicherheit hervor. Dass in den darin beschriebenen Präparaten von colloidalem Eisen- und Manganhydroxyd das Schwermetall nicht etwa, wie früher angenommen, organisch an das protalbin- beziehungsweise lysalbinsaure Alkali gebunden ist, ergiebt sich aus folgenden Tatsachen. Die Alkalisalze der Protalbin- und Lysalbinsäure sind etwas diffusibel. Wäre Eisen oder Mangan in organischer Bindung darin enthalten, so müssten sie mit den Salzen zugleich diffundieren, was, wie festgestellt, nicht der Fall ist. Auch das Verhalten gegen Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff, wobei wohl Schwarzfärbung aber keine Fällung eintritt, weist auf die colloidale Natur hin; denn wäre das Metall in organischer Bindung, so dürfte es entweder überhaupt nicht reagieren, eine Schwarzfärbung von Schwefeleisen daher auch nicht auftreten, oder es müsste unlösliches Eisensulfür ausfallen. Aeusserst charakteristisch und für den colloidalen Charakter dieser Verbindung sprechend, ist die Erscheinung der Coagulation während der Dialyse und beim Behandeln mit Elektrolyten, wobei aber nicht das rein anorganische Colloid ausfällt, sondern stets Adsorptionsverbindungen desselben mit der organischen Komponente. Eben diese Bildung von Adsorptionsverbindungen ist für Colloide charakteristisch. Endlich sei auch noch das optische Verhalten dieser Präparate in Lösungen hervorgehoben, die, ihrer colloidalen Natur entsprechend, im reflektierten Licht undurchsichtig und trüb, im auffallenden Licht dagegen klar und durchsichtig erscheinen. Alle diese Eigenschaften, wie sie

das mit protalbin- und lysalbinsaurem Natrium kombinierte colloidale Ferrihydroxyd besitzt, treffen, wie sich aus der vorstehenden Untersuchung ergibt, auch für das künstliche Ferratin zu. Das gelöste Ferratin zeigt das Aussehen einer optisch trüben Flüssigkeit, die sich in nichts von der Lösung des colloidalen Eisenhydroxyds mit protalbinsaurem Natrium unterscheidet.

Durch Säuren wird es in rotbraunen Flocken gefällt, durcn Alkalien unverändert gelöst. Gegen Elektrolyte, Natriumchlorid, Calciumchlorid, Natriumphosphat, zeigte es genau dasselbe Verhalten wie das colloidale Ferrihydroxyd mit protalbinsaurem Natrium. Es wird wie dieses durch Lösungen gewisser Elektrolyte in bestimmter Konzentration als Gel, welches eine Adsorptionsverbindung des Eisenhydroxyds mit dem Eiweissderivat darstellt, abgeschieden. Ferner ist das Eisen im Ferratin nicht diffusibel. Das Verhalten gegen Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff ist genau dasselbe wie bei dem mit protalbinsaurem Natrium dargestellten Ferrihydroxyd. Die Identität, beziehungsweise grösste Aehnlichkeit beider Präparate ergibt sich endlich auch aus der Darstellungsweise.

Wie schon angeführt, wird das künstliche Ferratin nach dem Verfahren des D.R.P. No. 72 168 dargestellt, indem man Eiweiss in kaltem, destillierten Wasser löst, weinsaure Alkali- und Eisensalze hinzufügt und die Mischung längere Zeit erwärmt. Hierauf versetzt man die erkaltete Flüssigkeit mit 25 prozentiger Weinsäurelösung, wodurch ein eisenhaltiger Niederschlag gefällt wird, der in Alkalien löslich ist. Berücksicht man, dass durch das Erwärmen mit Natron-

lauge das Eiweiss in protalbinsaures und lysalbinsaures Alkali gespalten wird, dass ferner schon während dieses Prozesses das Eisen in Folge Anwesenheit der Natronlauge als colloidales Hydroxyd in der Flüssigkeit vorhanden sein muss, so ist klar, dass dann bei dem Ansäuern mit Weinsäure das Eisen mitsamt der Protalbinsäure und wahrscheinlich auch etwas Lysalbinsäure als Adsorptionsverbindung ausfällt. Dieser Niederschlag ist daher völlig analog den Fällungen, wie sie durch Zusatz von Säuren zu den von mir dargestellten Lösungen von colloidalem Eisenhydroxyd in Kombination mit protalbin- und lysalbinsaurem Natrium entstehen. In der Tat sind auch die Produkte, die man nach Ausfällung des Eisens mittels Schwefelwasserstoff im künstlichen Ferratin enthält, durchaus ähnlich, — ja wahrscheinlich identisch mit denen, die auf analoge Weise aus dem Präparate des colloidalen Eisenhydroxyds mit protalbinsaurem Natrium gewonnen wurden. (Siehe den vorstehenden Experimentellen Teil.)

Mit der Aufklärung des künstlichen Ferratin ist natürlich noch nicht die Natur des Leberferratin festgestellt.

Das Ergebniss der vorstehenden Untersuchung lässt aber noch weitergehende Schlüsse zu. Der Liquor Ferri albuminati, der Liquor Ferri peptonati und alle die anderen in neuerer Zeit unter Anwendung von Eiweiss und Eiweissspaltungsprodukten gewonnenen Eisen- und Manganpräparate mit sogenanntem »organisch gebundenem Eisen und Mangan« enthalten diese Metalle in Form der colloidalen Hydroxyde.

Vorstehende Arbeit wurde im pharm. chem. Institut der Universität Erlangen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. C. Paal, auf dessen Veranlassung und unter dessen freundlicher Unterstützung vorliegende Arbeit entstand, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Verfasser vorliegender Arbeit, Oswald Fisseler, evangelischer Konfession, wurde geboren am 25. Sept. 1877 zu Elberfeld, als Sohn des Rentners Heinrich Fisseler und seiner Ehegattin Maria, geb. Schleif. Nach Besuch des Realgymnasiums zu Elberfeld widmete er sich dem Apothekerberuf. Die vorgeschriebene sechsjährige Lehr- und Konditionszeit verbrachte er in verschiedenen Apotheken zu Elberfeld, Plön, Bingen a/R. und Düsseldorf. Zu Beginn des Wintersemesters 1899/1900 bezog er die Universität München und legte im Sommersemester 1901 an letzterer die pharmazeutische Staatsprüfung ab. Darauf studierte er Naturwissenschaften, in besonderem Chemie, zunächst im Wintersemester 1901/02 an der Universität München, in den folgenden Semestern bis Ende Sommersemester 1904 an der Universität Erlangen.